

541039

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/059927 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 13/00, B05D 3/02, 5/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018948

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 17 日 (17.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-418897  
2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浮島 禎之 (UK-ISHIMA, Sadayuki) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 竹井 日出夫 (TAKEL, Hideo) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 石橋 暁 (ISHIBASHI, Satoru) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内 Chiba (JP). 厚木 勉 (ATSUKI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 1 6 株式会社アルバック・コーポレートセンター Chiba (JP). 小田 正明 (ODA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 1 6 株式会社アルバック・コーポレートセンター Chiba (JP). 山口 浩史 (YAMAGUCHI,

Hiroshi) [JP/JP]; 〒2891226 千葉県山武郡山武町横田 5 1 6 株式会社アルバック・コーポレートセンター Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人エクシオ (EXEO PATENT & TRADEMARK COMPANY); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2-6-2 大進ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT ELECTRODE

(54) 発明の名称: 透明導電膜の形成方法及び透明電極

(57) Abstract: After a dispersion liquid containing particles of a metal selected from indium, tin, antimony, aluminum and zinc, particles of an alloy composed of two or more of such metals or a mixture of such metal particles and metal alloy particles is applied to a base, the resulting is firstly fired in a vacuum atmosphere, an inert gas atmosphere or a reducing atmosphere, and then fired in an oxidizing atmosphere. After this firing in an oxidizing atmosphere, the resulting may be further fired in a reducing atmosphere. The inert gas atmosphere is an atmosphere of a gas selected from a rare gas, carbon dioxide and nitrogen, while the reducing atmosphere is an atmosphere of a gas selected from hydrogen, carbon monoxide and lower alcohols. Also disclosed is a transparent electrode composed of a transparent conductive film formed by such a method. By using such a method, a transparent conductive film having low resistance and high transmittance can be formed through low-temperature firing.

(57) 要約: インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛から選ばれた金属の微粒子、これらの金属の 2 種以上の金属からなる合金の微粒子、又はこれら微粒子の混合物を含有する分散液を基材に塗布後、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気中で焼成し、その後、酸化性雰囲気中で焼成する。この酸化性雰囲気中で焼成後、さらに還元性雰囲気中で焼成してもよい。不活性ガス雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれたガスの雰囲気であり、還元性雰囲気が、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれたガスの雰囲気である。上記方法により形成された透明導電膜からなる透明電極。低温焼成で、低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜が形成される。

WO 2005/059927 A1

## 明 細 書

### 透明導電膜の形成方法及び透明電極

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、透明導電膜の形成方法及び透明電極に関し、特に、金属微粒子や合金微粒子を使用して、電気電子工業等の分野において用いることのできる透明導電膜を形成する方法及びこの透明導電膜からなる透明電極に関する。

#### 背景技術

- [0002] 一般に、液晶ディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイの電極には、ITO、ATO等からなる透明導電膜が使用されている。その製造法には、蒸発法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等があり、ガラス基板上に金属酸化物膜を付着させて形成している。より一般的には、酸化物膜であるITO膜をスパッタリング法により形成しているのが現状である。
- [0003] また、帯電防止膜、電極・回路形成用膜として用いる透明導電膜の形成方法として、錫ドープ酸化インジウム粉末の分散液を調製し、この分散液を基板上に塗布し、乾燥後に焼成して透明導電膜を得る方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。この特許文献1に示される方法では、ガラス基板等の透明基板上に直接酸化物膜を形成しており、得られる透明導電膜を液晶やプラズマディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ用として使用するためには、この透明基板上での成膜後に、200～900℃（実施例では、400℃で行っている）で焼成することが必要である。しかるに、今後、大型化とともに主流になりつつあるアクリル基板上でのディスプレイ製造においては、基板に対する熱的制限からこのような400℃という高温での成膜技術では基板が損傷を受けるという問題がある。
- [0004] これら問題の解決方法として、ディスプレイ用の透明電極の場合、例えば、金属ナノ粒子を使用し、塗布、乾燥、焼成によりITO、ATO膜を製造することにより、低コストで大面積の透明導電膜を形成することが知られている（例えば、特許文献2参照）。
- [0005] また、Ag超微粒子等の金属超微粒子を使用して、透明なプラスチックフィルム等の基材上に比較的低温で透明導電膜を形成して低抵抗の膜を得ることも知られている

(例えば、特許文献3参照)。この特許文献3に示されるように、Agを使用することにより低抵抗化は可能であるが、Ag超微粒子はプラズモン吸収により着色し、十分な透過率を得ることが出来ないという問題がある。

- [0006] さらに、帯電防止膜における他の方法として、低抵抗の透明酸化粒子を使用し、その粒子の接触によって導電性を確保する技術もある。この場合は、より緻密なパッキングにするため、基材上に透明導電膜を形成した後、さらにその上に2層目の膜を塗布し、その熱収縮を利用して粒子同士の密着性を高めて接触抵抗を下げ、その結果として表面抵抗を下げるという方法が採用されている。この場合は、プロセスが複雑になるという問題がある。

特許文献1: 特開平07-242842公報(特許請求の範囲、実施例)

特許文献2: 特開2003-249131号公報(特許請求の範囲)

特許文献3: 特開2001-176339号公報(特許請求の範囲)

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、金属微粒子又は合金微粒子を用いて、低温焼成で、低抵抗を有しかつ高透過率を有する透明導電膜を形成する方法及びこの透明導電膜からなる透明電極を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の透明導電膜の形成方法は、インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属の微粒子、これらの金属から選ばれた2種以上の金属からなる合金の少なくとも1種の微粒子、又はこれらの微粒子の混合物を含有する分散液を基材に塗布後、金属や合金が酸化しない雰囲気中で焼成し、その後、酸化性雰囲気中で焼成して、透明導電膜を形成することを特徴とする。この微粒子混合物は、金属微粒子と合金微粒子との混合物である。このこのような二段階プロセスにより、低温焼成で、低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜が得られる。
- [0009] 前記酸化しない雰囲気は、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気及び還元性雰囲気から選ばれた雰囲気であることを特徴とする。
- [0010] 前記酸化性雰囲気中での焼成後、更に還元性雰囲気中で焼成することを特徴とす

る。

- [0011] 前記不活性ガス雰囲気、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガスの雰囲気であり、還元性雰囲気が、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガスの雰囲気であることを特徴とする。
- [0012] 前記真空雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガス、酸素及び水蒸気から選ばれた少なくとも1種の酸化性ガス、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガス、又はこの不活性ガスと酸化性ガス若しくは還元性ガスとの混合ガスを含んでいることを特徴とする。
- [0013] 前記酸化性雰囲気が、酸素、水蒸気、酸素含有ガス(例えば、空気等)又は水蒸気含有ガスを含んでいることを特徴とする。
- [0014] 前記金属微粒子及び合金微粒子が、その微粒子の周りに有機化合物が付着してなる微粒子であることを特徴とする。これにより、各微粒子の分散性が良くなる。
- [0015] 本発明の透明電極は、上記方法により形成した透明導電膜からなるものである。
- [0016] 本発明の実施の形態によれば、前記酸化しない雰囲気及び酸化性雰囲気中での焼成温度は、金属微粒子や合金微粒子の融点以上から基材の軟化点未満の間の耐熱許容温度であることが好ましい。この焼成温度は、例えば300℃以下であることがより好ましい。この温度範囲であれば、基材がダメージを受けることがない。
- [0017] また、前記金属微粒子及び合金微粒子の粒径は、0.5nm～50nmであることが好ましい。0.5nm未満であると、実質的な粒子の表面積が増え、その結果粒子の周りに付着している有機物質が増加し、焼成時間が長くなるだけでなく、熱収縮でクラックが発生しやすくなる。また、50nmを超えると、有機溶媒に分散させた場合、沈降が生じやすくなる。

#### 発明の効果

- [0018] 本発明によれば、特定の金属微粒子、合金微粒子をまず酸化しない雰囲気中で低温焼成し、その後酸化性雰囲気中で低温焼成しているので、優れた低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜を低温で形成できると共に、この透明導電膜からなる優れた透明電極を提供できるという効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、特に断らない限り、「金属微粒子」という場合、この微粒子には合金微粒子も含まれるものとして説明する。
- [0020] 本発明によれば、上記したように、透明導電膜形成用金属酸化物の各成分金属（インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛）の少なくとも1種の金属の微粒子や、この成分金属から選ばれた2種以上の金属からなる少なくとも1種の合金の微粒子や、これらの金属微粒子と合金微粒子との混合微粒子を含有する分散液を、被処理基材上に公知の塗布方法を用いて塗布した後、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気のような金属や合金が酸化しない雰囲気中で焼成する。真空雰囲気の場合に酸化性ガスを導入すると、金属あるいは合金は酸化せずに、付着している有機物質だけを燃焼させる効果がある。次いで、酸化性雰囲気中で焼成する。この場合、最初の焼成前に、分散液を塗布した基材を所定の温度で乾燥することにより、分散媒等を除去してもよい。この分散媒の除去は、焼成プロセスで行ってもよい。
- [0021] 本発明によれば、上記2つの焼成プロセスを、通常透明導電膜形成用材料の金属酸化物微粒子を単体で焼成するのに必要な温度（一般に、400～700℃）より低温（例えば、300℃以下）で実施して、目的とする透明導電膜を得ている。このように、本発明で用いる金属微粒子は、金属酸化物の場合よりも低温で緻密な膜となるため、低温で電気抵抗の小さな透明導電膜を製造することができると共に、酸化性雰囲気での焼成では、透過性の向上が達成され得る。また、2つの焼成プロセスにおいて、焼成時にUVランプ照射を行うと、時間短縮・低温化の面でさらに効果がある。さらに、本発明における焼成では、公知の大気圧プラズマを用いる方法も有効である。
- [0022] 本発明における透明導電膜形成用金属酸化物には、例えば、ITO(In-Sn-O)(Snの範囲は $0 \leq \text{Sn} \leq 20\text{wt}\%$ 、好ましくは $3 \leq \text{Sn} \leq 10\text{wt}\%$ )、ATO(Sn-Sb-O)(Sbの範囲は $0 \leq \text{Sb} \leq 20\text{wt}\%$ 、好ましくは $5 \leq \text{Sb} \leq 15\text{wt}\%$ )、AZO(Zn-Al-O)(Alの範囲は $0 \leq \text{Al} \leq 20\text{wt}\%$ 、好ましくは $5 \leq \text{Al} \leq 15\text{wt}\%$ )、IZO(In-Zn-O)(Znの範囲は $0 \leq \text{Zn} \leq 20\text{wt}\%$ 、好ましくは $5 \leq \text{Zn} \leq 15\text{wt}\%$ )を挙げることができる。
- [0023] 本発明の透明導電膜形成方法で使用できる基材は、透明基材であれば特に制限されず、例えば、アクリル基材、ポリイミド基材、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等の低温焼成が必要な有機樹脂材料からなる基材であつてもよいし、有機系カ

ラーフィルターのような有機系の膜がついたガラス電極等であってもよい。有機樹脂材料としては、上記の他に、例えば、セルロースアセテート類、ポリスチレン、ポリスチレン類、ポリエーテル類、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）等を用いることもできる。これらを単独で又は貼り合わせて基材として用いることができる。この基材の形状としては、特に制限されず、例えば、平板、立体物、フィルム等であってもよい。なお、この被処理基板は、分散液を塗布する前に、純水や超音波等を用いて洗浄することが好ましい。

[0024] 本発明によれば、基材への塗布方法としては、例えば、スピコート法、スプレー法、インクジェット法、浸漬法、ロールコート法、スクリーン印刷法、コンタクトプリント法等の方法が使用できる。塗布は、所望の膜厚を得ることができれば、一度塗りでも、重ね塗りでもよい。

[0025] 本発明によれば、上記したように、塗布膜を、まず、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気のような金属微粒子を酸化しない雰囲気中で焼成する。この場合の真空状態は、単にポンプで引いただけでもよく、また一旦ポンプ引きした後、不活性ガス、還元性ガス、酸化性ガスを導入してもよい。真空雰囲気中での焼成は、通常、 $10^{-5} \sim 10^3$  Pa程度で行うことができる。

[0026] 本発明によれば、金属微粒子を酸化しない雰囲気である還元性雰囲気中で焼成するが、この場合に使用される低級アルコールは、炭素数が1～6の低級アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール等である。

[0027] 本発明で使用される金属微粒子及び合金微粒子の作製法は、特に制限されず、例えば、ガス中蒸発法であっても、湿式還元法、有機金属化合物の高温雰囲気へのスプレーによる熱還元法等であってもよい。

[0028] 得られた金属微粒子及び合金微粒子の表面は、金属状態であることが好ましいが、少なくともその一部が酸化された状態であってもよい。

[0029] 上記作製法のうちのガス中蒸発法は、ガス雰囲気中でかつ溶剤の蒸気の共存する気相中で金属を蒸発させ、蒸発した金属を均一な超微粒子に凝縮させて溶剤中に分散し、分散液を得る方法である（例えば、特許第2561537号公報）。このガス中蒸

発法により、粒径50nm以下の粒度の揃った金属超微粒子を製造することができる。このような金属微粒子を原料として、各種用途に適したようにするためには、最終工程で有機溶媒での置換を行えばよく、この微粒子の分散安定性を増すためには、所定の工程で分散剤を添加すればよい。これにより、金属微粒子が個々に独立して均一に分散され、かつ、流動性のある状態が保持されるようになる。

[0030] 上記有機溶媒としては、使用する金属微粒子の種類によって適宜選択すればよく、例えば、次のようなものがある。すなわち、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、シクロヘキサノール、及びテルピネオール等のアルコール類、エチレングリコール、及びプロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、及び酢酸ベンジル等のエステル類、メトキシエタノール、及びエトキシエタノール等のエーテルアルコール類、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、及びドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、及びトリメチルペンタン等の長鎖アルカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、及びシクロオクタン等の環状アルカン等のような常温で液体のもの適宜選択して使用することができる。さらに、この有機溶媒中には水も含まれるものとする。

[0031] また、ガス中蒸発法で調製した金属微粒子を分散させる有機溶媒としては、上記のような溶媒が使用できるが、好ましくは、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラデカンのような無極性溶媒、アセトン、エチルケトンのようなケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのようなアルコール類等が使用可能である。なお、インクジェット用のインク液を調製する場合には、ヘッド材料(表面コート材を含む)との相性(例えば、腐食、溶解等しないという物性を有すること)、ヘッド内での金属微粒子の凝集、粒子詰まりを考慮して、適切な溶媒を選定する必要がある。

[0032] 上記有機溶媒は、単独で用いても、混合溶媒の形で用いてもよい。例えば、長鎖ア

ルカンの混合物であるミネラルスピリットであってもよい。

[0033] 上記溶媒の使用量は、使用する金属微粒子の種類、用途に応じて、塗布しやすく、かつ所望の膜厚を得ることができるように適宜設定すればよい。例えば、金属微粒子1～70wt%の濃度になるように、溶媒を使用すればよく、この金属微粒子濃度は、分散液製造後でも真空中加熱等により随時調整可能である。

[0034] また、上記したように、本発明で使用する金属微粒子、合金微粒子は、その微粒子の周りに有機化合物が付着してなる微粒子であってもよい。ガス中蒸発法により作製された金属微粒子分散液は、粒径50nm以下の金属微粒子が、孤立状態で、アルキルアミン、カルボン酸アミド及びアミノカルボン酸塩から選ばれた少なくとも1種を分散剤として、有機溶媒中に分散されたものである。この金属微粒子は、その周囲に分散剤である有機化合物が付着した状態の粒子であり、この微粒子を用いると、分散が容易になる。

[0035] 上記分散剤のアルキルアミンとしては、第1～3級アミンであっても、モノアミン、ジアミン、トリアミンであっても良い。主鎖の炭素数が4～20であるアルキルアミンが好ましく、主鎖の炭素数が8～18であるアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からはさらに好ましい。アルキルアミンの主鎖の炭素数が4より短かいと、アミンの塩基性が強過ぎて金属微粒子を腐食する傾向があり、最終的には金属微粒子を溶かしてしまうという問題がある。また、アルキルアミンの主鎖の炭素数が20よりも長いと、金属微粒子分散液の濃度を高くしたときに、分散液の粘度が上昇してハンドリング性がやや劣るようになり、また、焼成後の膜中に炭素が残留しやすくなって、比抵抗値が上昇するという問題がある。また、全ての級数のアルキルアミンが分散剤として有効に働くが、第1級のアルキルアミンが安定性、ハンドリング性の点からは好適に用いられる。

[0036] アルキルアミンの具体例としては、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサドデシルアミン、オクタデシルアミン、ココアミン、タロウアミン、水素化タロウアミン、オレイルアミン、ラウリルアミン、及びステアリルアミン等のような第1級アミン、ジココアミン、ジ水素化タロウアミン、及びジステアリルアミン等のような第2級アミン、並びにドデシルジメチルアミン、ジドデシルモノメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン、ココジメチルアミン、ドデシルテトラデシルジメ



チルアミン、及びトリオクチルアミン等のような第3級アミンや、その他に、ナフタレンジアミン、ステアリルプロピレンジアミン、オクタメチレンジアミン、及びノナンジアミン等のようなジアミンがある。

[0037] 上記カルボン酸アミドやアミノカルボン酸塩の具体例としては、例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリン酸ラウリルアミド、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ラウリルアミド、ステアラニリド、オレイルアミノエチルグリシン等がある。

[0038] なお、本発明において用いる金属微粒子は、液相還元法等の化学還元法で得られたものでもよく、分散液を製造する場合、金属微粒子を製造するための原料として、金属含有有機化合物である還元用原料を使用することもできる。

[0039] この化学還元法は、還元剤を用いる化学反応により金属微粒子分散液を調製する方法であって、この還元法により製造した微粒子の場合、50nm以下に任意に調整可能である。この還元法は、例えば、次のようにして行われる。原料に分散剤を添加した状態で、所定の温度で原料を加熱分解させるか、又は還元剤、例えば水素や水素化ホウ素ナトリウム等を利用して、金属微粒子を発生させる。発生した金属微粒子のほぼ全量を独立分散状態で回収する。この金属微粒子の粒径は約50nm以下である。この金属微粒子分散液を上記したような有機溶媒に置換すれば、所望の金属微粒子分散液が得られる。得られた分散液は、真空中での加熱により濃縮しても、安定な分散状態を維持している。

[0040] 上記したような本発明の透明導電膜形成方法によって形成される透明導電膜は、例えば、平面ディスプレイ用透明電極、透明帯電防止膜、透明電磁波シールド膜、面発熱体、透明電極アンテナ、太陽電池、電子ペーパー用電極、透明電極ガスセンサー等に使用することが出来る。

[0041] 以下、金属微粒子の製造法を説明する。  
(製造例1)

[0042] ヘリウムガス圧力0.5torrの条件下で高周波誘導加熱を用いるガス中蒸発法によりSnを6重量%含むIn-Sn合金微粒子を生成する際に、生成過程のIn-Sn合金微粒子に $\alpha$ -テルピネオールとドデシルアミンとの20:1(容量比)の蒸気を接触させ

、冷却捕集してIn-Sn合金微粒子を回収し、 $\alpha$ -テルピネオール溶媒中に独立した状態で分散している平均粒子径10nmのIn-Sn合金微粒子を20重量%含有する分散液を調製した。この分散液(コロイド液)1容量に対してアセトン5容量を加え、攪拌した。極性のアセトンの作用により分散液中の微粒子は沈降した。2時間静置後、上澄みを除去し、再び最初と同じ量のアセトンを加えて攪拌し、2時間静置後、上澄みを除去した。この沈降物から、残留溶媒を完全に除去し、平均粒子径10nmのIn-Sn合金微粒子を作製した。

- [0043] また、In、Sn以外の上記各金属の微粒子、及び合金微粒子も上記製造法に従って同様に得られる。

#### 実施例 1

- [0044] 金属微粒子として、製造例1にてガス中蒸発により作製したIn-Snの合金微粒子を使用した。この粒子は、その平均粒径が10nmであり、X線回折により、酸化されていない合金微粒子であることを確認した。また、Snの含有量は蛍光X線分析により6wt%であった。

- [0045] この微粒子を10wt%の濃度にて有機溶媒(トルエン)中に分散させ、この分散液をスピンコート法によりガラス基材上に塗布した。その後、この塗膜を $1 \times 10^{-3}$ Paの減圧下において230℃、10minの条件で焼成した。次いで、酸化性雰囲気(大気)中で、230℃、60minの焼成を行った。得られた透明電導膜は、十分緻密化しており、その表面抵抗は $60 \Omega / \square$ であり、550nmにおける透過率は92%を示した。この時の膜厚は200nmであった。この場合に、酸化性雰囲気中での焼成後に、さらに水素ガス雰囲気中及び一酸化炭素雰囲気中で焼成したところ、得られた透明導電膜の表面抵抗はさらに低くなり、改良された。

- [0046] 実施例1で得られた透明導電膜は、ディスプレイ機器の透明電極として有用であった。

#### (比較例1)

- [0047] 実施例1の金属微粒子分散液を用いて実施例1の場合と同様の方法によりガラス基材上に塗布した。次いで、この塗膜を大気中、250℃で、60分間焼成した。得られた透明導電膜は、緻密化が不十分であり、その表面抵抗は $5.3 \times 10^5 \Omega / \square$ であり

、透過率は93%を示した。このように焼成を全て大気中で行った場合、透過率は十分であるが、表面抵抗は高く、透明電極としては有用ではなかった。

- [0048] 以上のことから、最初に、金属、合金の酸化しない雰囲気である真空雰囲気中で焼成することが、低い表面抵抗及び高い透過率を有する透明導電膜を形成せしめるには有効であることが分かった。この原因は、最初に真空雰囲気中で処理すると、In—Sn合金微粒子は酸化されずに、分散剤や金属微粒子を保護している炭化水素等の有機物質が分解、蒸発できるので、合金微粒子同士の結合が促進され、緻密な透明導電膜になるものと推定される。このために、次の大気焼成プロセスにおいても膜中への酸素の取り込みが制限され、電気抵抗値が劣化しないものと考えられる。

(比較例2)

- [0049] 金属微粒子として、各種蒸発条件を用いて、ガス中蒸発法によりIn—Sn合金微粒子を作製した。各種蒸発条件で得られた合金微粒子の中から、平均粒径が70nm位になる微粒子を選んで、実施例1の場合と同様に、10wt%の濃度にて有機溶媒(トルエン)中に分散させて分散液を調製した。この分散液は、しばらくすると(3時間程度)沈降が生じ、不安定であり、実用的ではなかった。

- [0050] 以下、その他の実施例として、上記透明導電膜形成用金属酸化物の各成分金属の金属微粒子や合金微粒子を用いた場合について、上記実施例記載の方法に従って、低温焼成で同様に低い表面抵抗を有し、かつ透過率の高い透明導電膜が得られることを以下の表1に示す。表1には、他の比較例もあわせて示す。

[表1]

実施例	使用材料	1stアニール:真空、不活性ガス、還元性雰囲気				2ndアニール:酸化性雰囲気				3rdアニール:還元性雰囲気				表面抵抗 Ω/□	透過率
		温度	圧力(Pa)	雰囲気	時間(min)	温度	圧力(Pa)	雰囲気	時間(min)	温度	圧力(Pa)	雰囲気	時間(min)		
2	In	250	667	減圧のみ	30	250	667	酸素	30					2600	97%
3	In	230	8.80E-02	減圧のみ	30	230	667	酸素	60					1900	89%
4	In	250	8.80E-02	減圧のみ	30	200	大気圧	N <sub>2</sub> 酸素	30					2400	93%
5	In-Sn Sn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	10					82	85%
6	In-Sn Sn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	120					70	94%
7	In-Sn Sn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	5	230	大気圧	大気	60					100	91%
8	In-Sn Sn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	5	230	大気圧	大気	120					219	95%
9	In-Sn Sn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	60					75	94%
10	In-Sn Sn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	120					80	98%
11	In-Sn Sn6wt%	230	大気圧	N <sub>2</sub>	10	230	大気圧	大気	120					250	80%
12	In-Sn Sn6wt%	230	大気圧	N <sub>2</sub>	30	230	大気圧	大気	120			一酸化炭素		260	98%
13	In-Sn Sn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	水蒸気	30	230	大気圧	N <sub>2</sub> 、水素	30	123	98%
14	In-Sn Sn6wt%	230	大気圧	アルゴン	10	230	大気圧	酸素	30	230	大気圧	一酸化炭素	30	154	80%
15	In-Sn Sn6wt%	230	大気圧	ヘリウム	10	230	大気圧	酸素	30	230	大気圧	メタノール	30	104	98%
16	In-Sn Sn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	水蒸気	30	230	1.00E-03	大気	30	150	98%
17	In-Sn Sn6wt%	230	大気圧	アルゴン	10	230	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	大気	30	176	80%
18	In-Sn Sn6wt%	230	大気圧	ヘリウム	10	230	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	一酸化炭素	30	101	98%
19	In-Zn Zn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	10					95	91%

20	In-Zn Zn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	120							200	94%
21	In-Zn Zn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	5	230	大気圧	大気	60							120	98%
22	In-Zn Zn6wt%	230	1.00E-03	減圧のみ	5	230	大気圧	大気	120							230	94%
23	In-Zn Zn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	60							260	91%
24	In-Zn Zn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	大気	120							250	94%
25	In-Zn Zn6wt%	230	大気圧	N <sub>2</sub>	10	230	大気圧	大気	120							1200	89%
26	In-Zn Zn6wt%	230	大気圧	N <sub>2</sub>	30	230	大気圧	大気	120							2000	88%
27	In-Zn Zn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	水蒸気	30	230	大気圧	N <sub>2</sub> , 水素	30			190	92%
28	In-Zn Zn6wt%	230	大気圧	アルゴン	10	230	大気圧	酸素	30	230	大気圧	一酸化炭素	30			1600	93%
29	In-Zn Zn6wt%	230	大気圧	ヘリウム	10	230	大気圧	酸素	30	230	大気圧	メタノール	30			1700	92%
30	In-Zn Zn6wt%	230	8.2	減圧のみ	10	230	大気圧	水蒸気	30	230	1.00E-03	大気	30			160	94%
31	In-Zn Zn6wt%	230	大気圧	アルゴン	10	230	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	大気	30			1800	91%
32	In-Zn Zn6wt%	230	大気圧	ヘリウム	10	230	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	一酸化炭素	30			2000	95%
33	Sr-Sb Sb5wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	10							7000	87%
34	Sr-Sb Sb5wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	120							6200	90%
35	Sr-Sb Sb5wt%	250	8.2	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	60							3400	92%
36	Sr-Sb Sb5wt%	250	8.2	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	120							3800	88%
37	Sr-Sb Sb5wt%	250	8.2	減圧のみ	10	250	大気圧	水蒸気	30	230	大気圧	N <sub>2</sub> , 水素	30			6000	95%
38	Sr-Sb Sb5wt%	250	大気圧	アルゴン	10	250	大気圧	酸素	30	230	大気圧	一酸化炭素	30			7000	96%
39	Sr-Sb Sb5wt%	250	大気圧	アルゴン	10	250	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	大気	30			9000	95%

40	Zn-Al Al 5wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	10							2500	93%
41	Zn-Al Al 5wt%	250	1.00E-03	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	120							7000	94%
42	Zn-Al Al 5wt%	250	8.2	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	60							4000	89%
43	Zn-Al Al 5wt%	250	8.2	減圧のみ	10	250	大気圧	大気	120							8300	93%
44	Zn-Al Al 5wt%	250	8.2	減圧のみ	10	250	大気圧	水蒸気	30	230	大気圧	N <sub>2</sub> 、水素	30			3200	91%
45	Zn-Al Al 5wt%	250	大気圧	アルゴン	10	250	大気圧	酸素	30	230	大気圧	一酸化炭素	30			7000	90%
46	Zn-Al Al 5wt%	250	大気圧	アルゴン	10	250	大気圧	酸素	30	230	1.00E-03	大気	30			9000	89%
比較例3	In	230	1.00E-03	減圧のみ	10											880	50%
比較例4	In	230	大気圧	酸素	10	250	1.00E-03	大気	120							40000	94%
比較例5	In-Sn Sn 6wt%	230	大気圧	酸素	10	250	1.00E-03	大気	60							32000	93%
比較例6	In-Sn Sn 6wt%	230	大気圧	大気	10											34000	55%
比較例7	Sn-Sb Sb 5wt%	250	大気圧	酸素	10	250	1.00E-03	一酸化炭素	30							620000	91%
比較例8	Sn-Sb Sb 5wt%	250	大気圧	大気	10											30000	45%
比較例9	Zn-Al Al 5wt%	250	大気圧	大気	10	250	1.00E-03	酸素	30							57000	89%

- [0051] 表1記載のデータを解析すれば、以下の通りである。
- [0052] In金属微粒子を用いた実施例2～4の場合、得られた膜の透過率(%)は良好であるが、表面抵抗値( $\Omega/\square$ )はIn-Sn合金微粒子を用いた場合と比べ、1～2桁高い値を示したが、十分実用に耐えるものであった。In金属微粒子の場合、このように高い値を示したのは、イオン化されたSnドナーが伝導に寄与していないためである。
- [0053] In-Sn合金微粒子を用いた実施例5～18の場合、最初に酸化しない雰囲気中で焼成し、次いで酸化性雰囲気中で焼成した後、所望により還元性雰囲気中で焼成することにより得られた膜は、非常に低い表面抵抗値及び高い透過率を示した。
- [0054] In-Zn合金微粒子を用いた実施例19～32の場合、得られた膜の表面抵抗値はIn-Sn系と同程度か若干高めの値を示した。しかし、In、In-Sn、Sn-Sb系と比較して、エッチング特性に優れた膜であった。これらの実施例で得られた膜に対して、シュウ酸(関東化学製、ITO-06N)でエッチングしたところ、3～4nm/secのエッチングレートであった。上記実施例5～8で得られた膜の場合は、0.1～0.2nm/sec程度しか得られなかった。以上のことから、In-Zn系の膜は加工性に優れている膜であることが分かる。
- [0055] Sn-Sb合金微粒子を用いた実施例33～39の場合、得られた膜の表面抵抗値は高いが、熱的安定性、化学的安定性に優れた膜であった。これらの膜を王水中に浸漬したが、全くエッチングされなかった。また、得られた膜をさらに600℃で焼成した後も、表面抵抗値の変化は見られなかった。
- [0056] Zn-Al合金微粒子を用いた実施例40～46の場合、In-Sn系の場合と比べ、1桁高いレベルであった。
- [0057] 以上の実施例から、上記した金属微粒子を出発原料として、本発明の焼成プロセスを経ることにより、種々の目的に沿って、適宜選択しうる種々の透明導電膜を形成することができる。
- [0058] In金属、In-Sn合金、Sn-Sb合金、及びZn-Al合金の微粒子を用い、真空雰囲気中のみで焼成した比較例3の場合、表面抵抗は低いだが、透過率が低かった。酸化性雰囲気中でのみ焼成した比較例4、5、6、8、及び9の場合、得られた膜の透過特性は、焼成時間を長くすることにより良好となるが、焼成時間が長いと膜中の酸

化が進行してしまうために抵抗値は大幅に劣化した。また、最初に酸化性雰囲気中、次いで還元性雰囲気中で焼成した場合についての比較例7の場合、透過率は良好であったが、表面抵抗は極めて高かった。

#### 産業上の利用可能性

- [0059] 本発明によれば、低温焼成で、低抵抗を有し、かつ高透過率を有する透明導電膜を形成することができるので、この透明導電膜は、例えば電気電子工業等の分野で、フラットパネルディスプレイ等のディスプレイ機器やディスプレイ表面の帯電及び電磁波シールド膜等に使用される透明電極として適用できる。



## 請求の範囲

- [1] インジウム、錫、アンチモン、アルミニウム及び亜鉛から選ばれた少なくとも1種の金属の微粒子、これらの金属から選ばれた2種以上の金属からなる合金の少なくとも1種の微粒子、又はこれらの微粒子の混合物を含有する分散液を基材に塗布後、金属や合金が酸化しない雰囲気中で焼成し、その後、酸化性雰囲気中で焼成して、透明導電膜を形成することを特徴とする透明導電膜の形成方法。
- [2] 前記酸化しない雰囲気が、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気及び還元性雰囲気から選ばれた雰囲気であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜の形成方法。
- [3] 前記酸化性雰囲気中での焼成後、更に還元性雰囲気中又は真空雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項1又は2記載の透明導電膜の形成方法。
- [4] 前記不活性ガス雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガスの雰囲気であり、還元性雰囲気が、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガスの雰囲気であることを特徴とする請求項2又は3に記載の透明導電膜の形成方法。
- [5] 前記真空雰囲気が、希ガス、二酸化炭素及び窒素から選ばれた少なくとも1種の不活性ガス、酸素及び水蒸気から選ばれた少なくとも1種の酸化性ガス、水素、一酸化炭素及び低級アルコールから選ばれた少なくとも1種の還元性ガス、又は前記不活性ガスと酸化性ガス若しくは還元性ガスとの混合ガスを含んでいることを特徴とする請求項2又は3に記載の透明導電膜の形成方法。
- [6] 前記酸化性雰囲気が、酸素、水蒸気、酸素含有ガス又は水蒸気含有ガスを含んでいることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。
- [7] 前記金属微粒子、合金微粒子が、その微粒子の周りに有機化合物が付着してなる微粒子であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載の方法により形成した透明導電膜からなることを特徴とする透明電極。